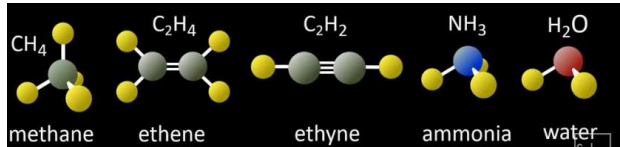


## ORBITALI IBRIDI

➤ L'ibridizzazione non è un fenomeno fisico ma una combinazione matematica tra le funzioni d'onda che descrivono gli orbitali.

Si tratta di uno dei “metodi migliori attualmente disponibili” per rendere conto della direzionalità dei legami chimici e quindi della struttura delle molecole.




---

---

---

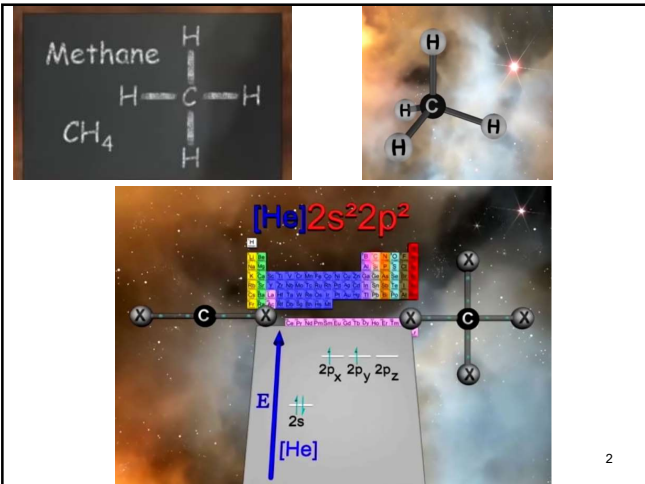
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

## Il legame nelle molecole poliatomiche

Per la molecola  $H_2$  abbiamo costruito gli orbitali molecolari (MO) facendo la combinazione lineare degli orbitali atomici (AO) degli atomi che formano la molecola. In particolare, per la molecola  $H_2$  abbiamo preso in considerazione un orbitale  $1s$  per ciascun atomo.

Per costruire gli orbitali molecolari in una molecola biatomica eteronucleare, occorre migliorare la funzione di prova considerando orbitali ibridi, ottenuti dal miscelamento di due o più orbitali atomici dello stesso atomo.




---

---

---

---

---

---

---

---

**Gli orbitali degli atomi polielettronici:**

- sono **qualitativamente** simili a quelli dell'atomo di idrogeno
- Valgono gli stessi numeri quantici  **$n$ ,  $l$  e  $m_l$**

**Livelli energetici negli atomi polielettronici:**

- non dipendono solo dal **numero quantico principale  $n$** , ma anche da quello **secondario  $l$**
- a parità di  **$n$** , l'energia dei diversi orbitali varia nell'ordine:  **$s < p < d < f \dots$**
- il valore dell'energia dei livelli successivi varia al variare del numero atomico  **$Z$**

4

---

---

---

---

---

---

---

---

# Tavola periodica degli elementi

Gruppo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 <b>H</b>																	2 <b>He</b>
2	3 <b>Li</b>	4 <b>Be</b>											5 <b>B</b>	6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 <b>O</b>	9 <b>F</b>	10 <b>Ne</b>
3	11 <b>Na</b>	12 <b>Mg</b>											13 <b>Al</b>	14 <b>Si</b>	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>	18 <b>Ar</b>
4	19 <b>K</b>	20 <b>Ca</b>											31 <b>Ga</b>	32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>	36 <b>Kr</b>
5	37 <b>Rb</b>	38 <b>Sr</b>											49 <b>In</b>	50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>	54 <b>Xe</b>
6	55 <b>Cs</b>	56 <b>Ba</b>	*										81 <b>Tl</b>	82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>	86 <b>Rn</b>
7	87 <b>Fr</b>	88 <b>Ra</b>	**										113 <b>Uut</b>	114 <b>Uuq</b>	115 <b>Uup</b>	116 <b>Uuh</b>	117 <b>Uus</b>	118 <b>Uuo</b>
Elementi di transizione interna																		
Lantanidi																		
Attinidi																		

Nota: in corsivo sono indicati i non-metalli. Gli elementi 113 e 117 sono ipotetici.

Alcalini

5

5

---

---

---

---

---

---

---

---

**Shell atomi alcalini**

Shell	K	L	M	N	O	P
Li	1s <sup>2</sup> [He]	2s				
Na	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> [Ne]	3s			
K	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> [Ar]	4s		
Rb	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> [Kr]	5s	
Cs	1s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup>	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> [Xe]	6s

6

---

---

---

---

---

---

---

---

Già nel caso semplice della molecola di LiH, adoperando semplicemente il metodo MO-LCAO arriviamo a risultati molto approssimati.

**L'atomo di litio (Li) ha numero atomico  $Z = 3$**

la configurazione elettronica di Li:  $1s^2 2s^1$

La molecola LiH contiene quattro elettroni. Seguendo lo schema LCAO già usato per  $H_2$ : per il legame si considerano solo i due elettroni esterni (uno del Li, uno dell'H), in quanto i due elettroni nell'AO  $1s$  interno del litio non intervengono nel legame.

Con la base minima di due AO si otterranno due MO:

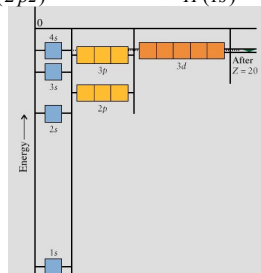
$$\psi = C_A \psi_{Li(2s)} + C_B \psi_{H(1s)}$$

7

Dato che le energie degli AO  $2s$  e  $2p$  del Li sono abbastanza vicine, contribuisce all'MO anche l'orbitale  $2p_z$  (Li) (considerando l'asse  $z$  come asse internucleare). Svolgendo i calcoli si ricava per l'orbitale molecolare di legame:

$$\psi = 0.323\psi_{Li(2s)} + 0.231\psi_{Li(2p_z)} + 0.685\psi_{H(1s)}$$

I primi due termini della somma sono orbitali atomici di Li. Il terzo è un orbitale atomico  $1s$  di H.



8

### Somiglianze e differenze fra H e Li

- H e Li hanno una configurazione elettronica simile per l'elettrone di valenza: 1 elettrone in un orbitale  $s$   
 - entrambi si legano bene all'ossidrile OH (LiOH ha importanti applicazioni, ad es. nelle pile alcaline)

**però:**

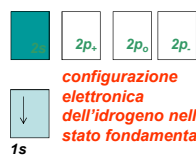
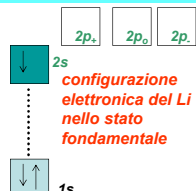
- l'elettrone di valenza del Li ha minore energia di legame  
 - ha un livello eccitato  $2p$  con energia poco diversa e molti stati disponibili (6)

**ciò fa sì che:**

- il Li sia un solido metallico ("lithium" perché si trova nelle rocce), mentre l'idrogeno è un gas  
 - si trova facilmente in uno stato eccitato anche a temperatura ambiente

**Litio:  $Z=3$  atomo "alcalino"**

2 e<sup>-</sup> sull'orbitale  $1s$ ;  
 1 e<sup>-</sup> fuori della shell chiusa del [He];



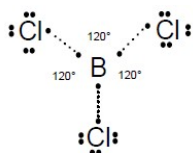
9

12

L'ibridazione si può estendere a molecole più complesse

La configurazione elettronica del boro è  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

La configurazione elettronica  $2s^2 2p^1$  non giustifica la formazione dei tre legami equivalenti del boro verso tre atomi



13

$BH_3$  La configurazione elettronica di B è:  $1s^2 2s^2 2p^1$ . Quindi per costruire orbitali ibridi appropriati dobbiamo considerare tre orbitali dell'atomo di B, in particolare l'orbitale  $2s$  e due orbitali  $2p$ . Si ottengono tre orbitali  $sp^2$  equivalenti tra loro, che formano angoli di  $120^\circ$  e rendono conto della geometria della molecola.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} 2p_z$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_x$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_x$$



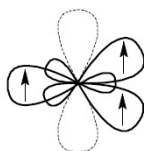
Non è rappresentato l'orbitale  $2p_y$  di B

Ognuno dei tre orbitali di legame B-H è formato dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido  $sp^2$  di B con un orbitale  $1s$  di H. L'orbitale  $2p_y$  non partecipa all'ibridazione. Si noti che la somma dei quadrati dei coefficienti di ogni singolo orbitale atomico è sempre 1.

14

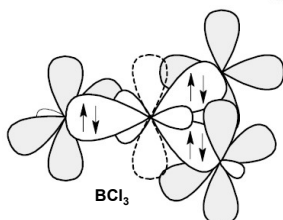
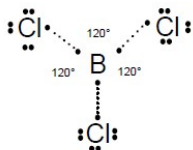
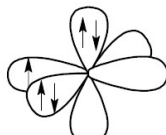
Le molecole  $BX_3$  ( $BF_3$  e  $BCl_3$ ) esistono in natura e sono molecole asimmetriche e apolari.

Boro



Cloro

Esterna:  $3s^2 3p^5$

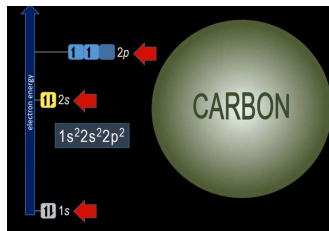


$BCl_3$

Ogni orbitale  $sp^2$  interagisce con 1 orbitale  $3p^1$  dell'alogeno

15

## Hybrid Orbitals: how they affect the observed geometry around C atom.



16

---

---

---

---

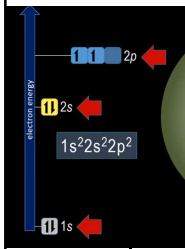
---

---

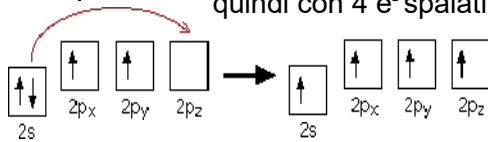
---

---

Il carbonio è tetravalente: **per spiegare la sua capacità di formare 4 legami** si considera che la configurazione dello stato fondamentale di C non sia  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$



ma un elettrone è promosso dall'orbitale  $2s^2$  a quello vuoto  $2p_z$ , quindi con 4  $e^-$  spaiati.



17

---

---

---

---

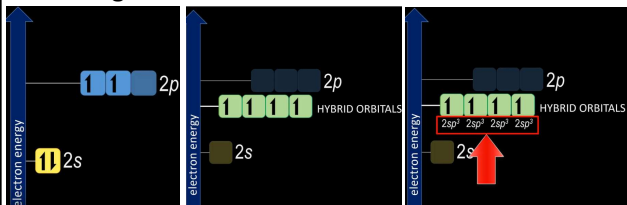
---

---

---

---

➤ L'ibridizzazione degli orbitali atomici riguarda i singoli atomi che devono formare un legame chimico con un altro atomo, e non atomi in forma non legata.



➤ Gli orbitali atomici per formare orbitali ibridi devono essere energeticamente simili fra loro: l'ibridizzazione interessa solo gli orbitali dello stesso livello energetico, ovvero con lo stesso numero quantico principale.

---

---

---

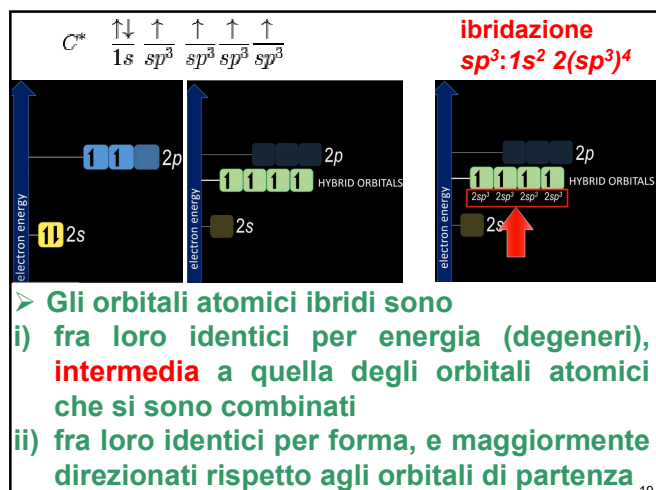
---

---

---

---

---



- Per formare il legame, gli orbitali atomici di un atomo sono sostituiti da un numero di orbitali "ibridi" numericamente uguale a quello degli orbitali che si sono combinati nell'ibridizzazione.
- Gli orbitali ibridi sono disposti fra loro nello spazio tridimensionale secondo un criterio di ottimizzazione della loro divergenza angolare
- Gli orbitali ibridi possono essere occupati da doppietti elettronici invece di partecipare attivamente ai legami molecolari.

Le specifiche combinazioni lineari che danno origine a quattro orbitali ibridi equivalenti sono:

$$\psi_1 = (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_2 = (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

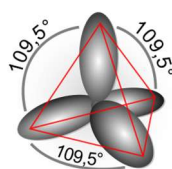
$$\psi_3 = (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\psi_4 = (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

A causa dell'interferenza (costruttiva o distruttiva) nelle diverse regioni positive e negative degli orbitali componenti, ciascun orbitale ibrido risulta costituito da un grande lobo che punta verso il vertice di un tetraedro regolare. L'angolo tra gli orbitali ibridi è di  $109,47^\circ$ .

Se avessimo usato gli orbitali  $2s$  and  $2p$  per i legami del  $CH_4$  avremmo ottenuto legami con angoli di  $90^\circ$ .

solo con la teoria degli orbitali ibridi si riesce a giustificare la geometria delle molecole (tetraedrica, etc..)



Supponiamo che ciascun ibrido possa essere scritto in maniera generica:

$$\psi_1 = as + b_x p_x + b_y p_y + b_z p_z$$

L'ibrido  $h_1$  (diretto verso il vertice di un cubo) deve avere uguali i contributi da tutti e tre gli orbitali p, quindi i coefficienti di p sono tutti b:

$$\psi_1 = as + b(p_x + p_y + p_z)$$

gli altri tre ibridi hanno la stessa composizione ma differente direzione nello spazio, quindi segni diversi

$$\psi_2 = as + b(-p_x - p_y + p_z) \text{ ecc}$$

La condizione di ortogonalità tra  $\psi_1$  e  $\psi_2$

$$\begin{aligned} \int \psi_1 \psi_2 d\tau &= \int [as + b(p_x + p_y + p_z)][as + b(-p_x - p_y + p_z)] d\tau \\ &= a^2 \int s^2 d\tau - b^2 \int p_x^2 d\tau - b^2 \int p_y^2 d\tau + b^2 \int p_z^2 d\tau - ab \int sp_x d\tau - \dots - b^2 \int p_x p_y d\tau \\ &+ \dots = a^2 - b^2 - b^2 + b^2 = a^2 - b^2 = 0 \end{aligned}$$

22

Concludiamo che una soluzione è  $a=b$  (la soluzione alternativa sarebbe  $a=-b$  e corrisponde allo scegliere fasi assolute diverse per gli orbitali p) e quindi gli orbitali ibridi sono quelli indicati

$$\psi_1 = as + b(p_x + p_y + p_z)$$

$$\psi_2 = as + b(-p_x - p_y + p_z)$$

Sono effettivamente

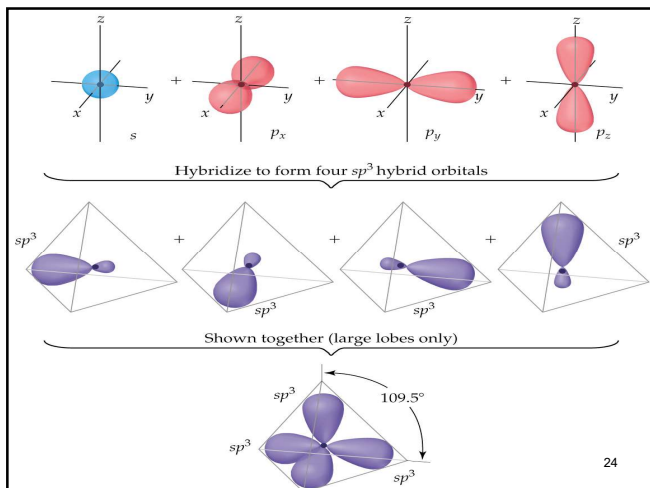
$$\psi_1 = (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_2 = (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_3 = (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\psi_4 = (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

23



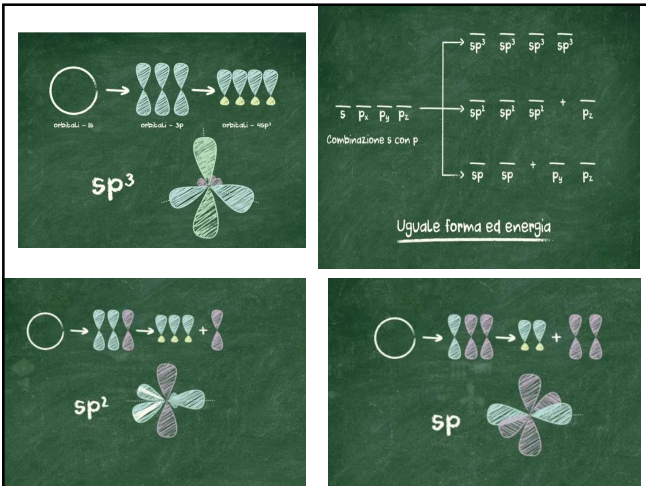
24



Quindi il metano  $\text{CH}_4$  contiene effettivamente 4 legami CH equivalenti. Ciascun orbitale ibrido contiene 1  $e^-$  spaiato che puo' appaiarsi con l'elettrone  $\text{H}1s$  generando un legame  $\sigma$  orientato secondo un tetraedro.

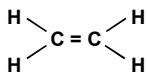
La caratteristica importante degli orbitali ibridi è la loro **direzionalità**: la loro ampiezza risulta accresciuta nella regione internucleare. Ciò è il risultato dell'interferenza costruttiva tra l'orbitale  $s$  ed i lobi positivi degli orbitali  $p$ . Di conseguenza **la forza del legame è maggiore di quella di un legame formato da un semplice orbitale  $s$  o  $p$ .**

25

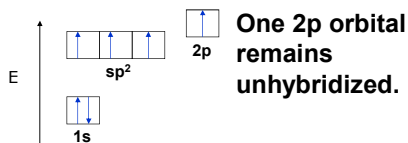


## Doppi legami:Orbitali ibridi $\text{sp}^2$

Etilene  $\text{C}_2\text{H}_4$



*All of the atoms of ethylene lie in a single plane. Bond angles are  $120^\circ$ .*



orbital energy diagram for C

27

In questo caso formiamo gli orbitali ibridi  $sp^2$  mediante la sovrapposizione di un orbitale  $s$  e due  $p$ .

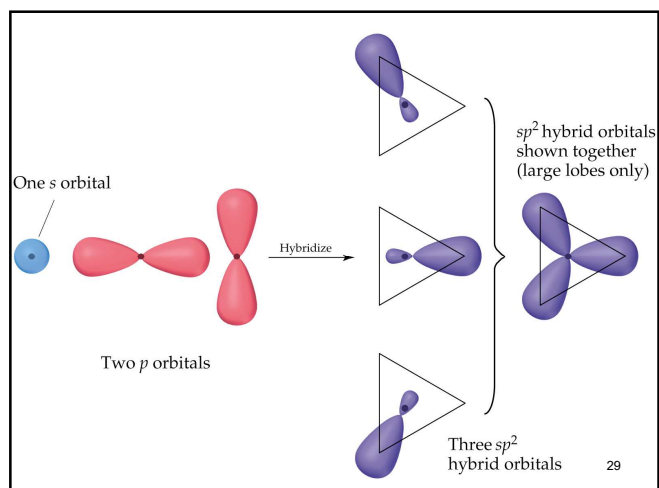
$$\psi_1 = s + 2^{1/2} p_z$$

$$\psi_2 = s + (3/2)^{1/2} p_x - (1/2)^{1/2} p_z$$

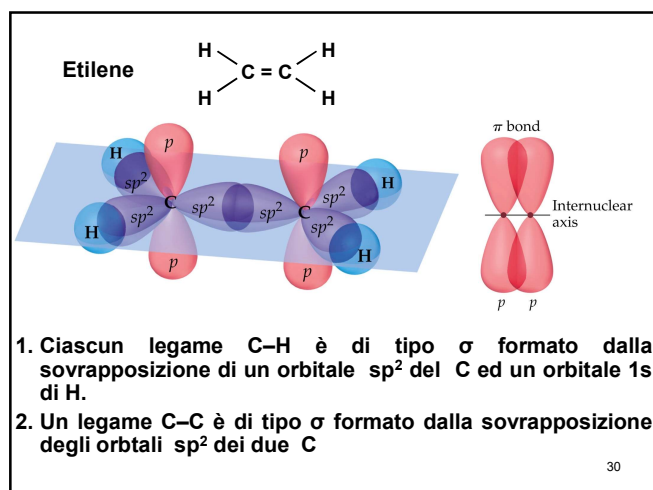
$$\psi_3 = s - (3/2)^{1/2} p_x - (1/2)^{1/2} p_z$$

Giacciono nel piano e puntano verso i vertici di un triangolo equilatero a  $120^\circ$  uno dall'altro.  
Il terzo orbitale  $2p$  ( $p_y$ ) non è compreso nell'ibridazione ed il suo asse è perpendicolare al piano nel quale giacciono gli orbitali ibridi  $sp^2$

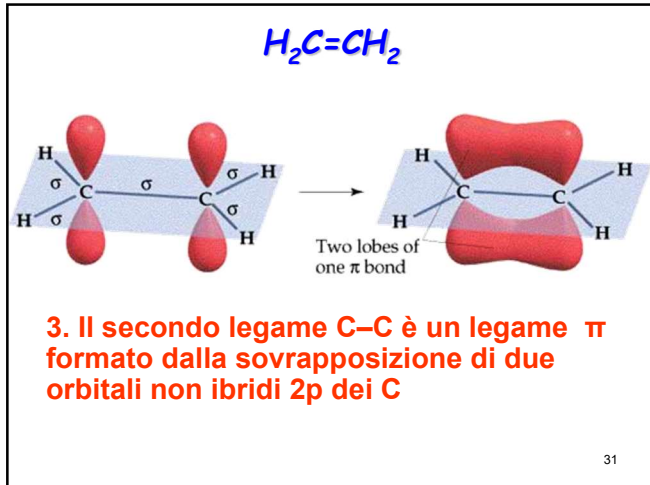
28



29



30




---

---

---

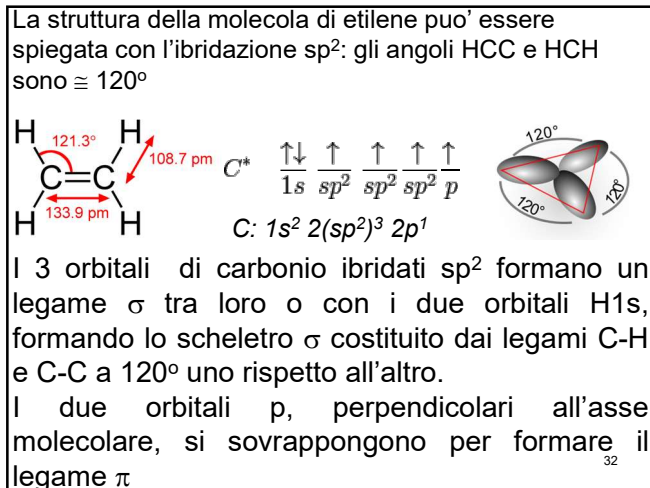
---

---

---

---

---




---

---

---

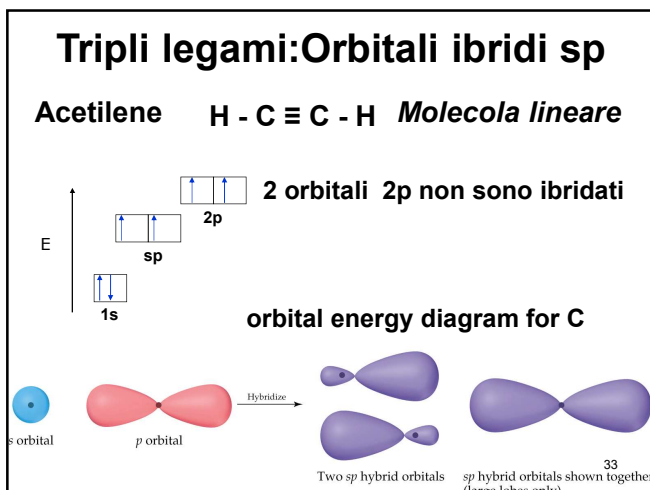
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

---

---

$$\psi_1 = s + p_z$$

$$\psi_2 = s - p_z$$

In questo caso formiamo gli orbitali ibridi **sp** mediante la sovrapposizione di un orbitale s ed un p.

Questi due orbitali ibridi si orientano secondo l'asse internucleare e gli elettroni che li occupano si appaiano o con un elettrone del corrispondente orbitale ibrido del C o con un elettrone di H1s

34

---

---

---

---

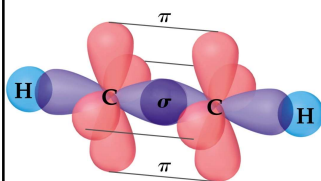
---

---

---

---

### Triplo legame H - C $\equiv$ C - H



Ibridazione sp mescolando un orbitale s e un orbitale p. Si ottengono due orbitali ibridi sp equivalenti, posti su di una retta. I due orbitali non coinvolti, py e px, conservano le caratteristiche dell'atomo separato.

1. Ciascun legame C-H è di tipo  $\sigma$  formato dalla sovrapposizione di un orbitale sp del C ed un orbitale 1s di H.
2. Un legame C-C è di tipo  $\sigma$  formato dalla sovrapposizione degli orbitali sp dei due C
3. Gli altri due legami C-C sono di tipo  $\pi$  formati dalla sovrapposizione degli orbitali non ibridi 2p dei C

---

---

---

---

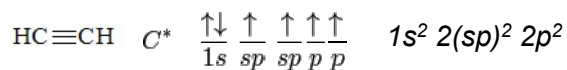
---

---

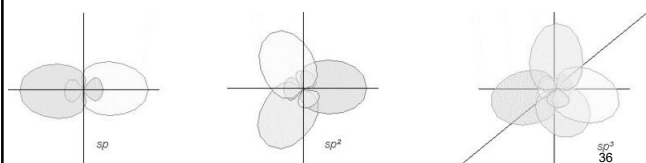
---

---

La struttura della molecola di acetilene puo' essere spiegata con l'ibridazione sp ( $180^\circ$ ):



In questo caso i due orbitali p, non ibridati, formano i 2 legami  $\pi$ , perpendicolari tra loro ed all'asse molecolare.




---

---

---

---

---

---

---

---

## Summary

# of electron domains	geometry	bond angle	hybrid orbitals	# of unhybridized 2p orbitals
2	linear	180°	sp	2
3	trigonal planar	120°	sp <sup>2</sup>	1
4	tetrahedral	109.5°	sp <sup>3</sup>	0

37

---

---

---

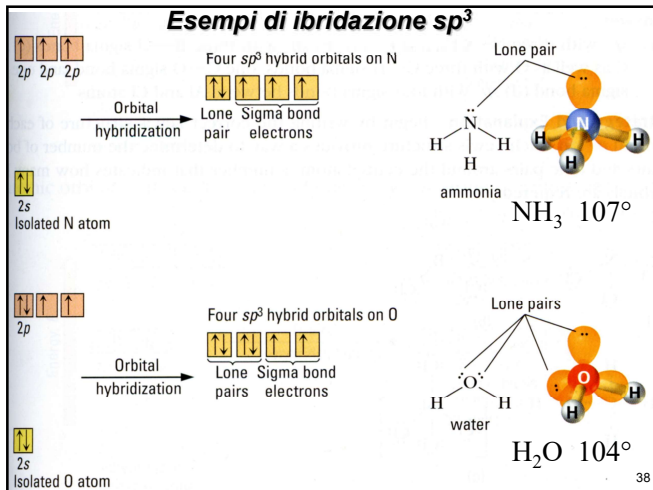
---

---

---

---

---




---

---

---

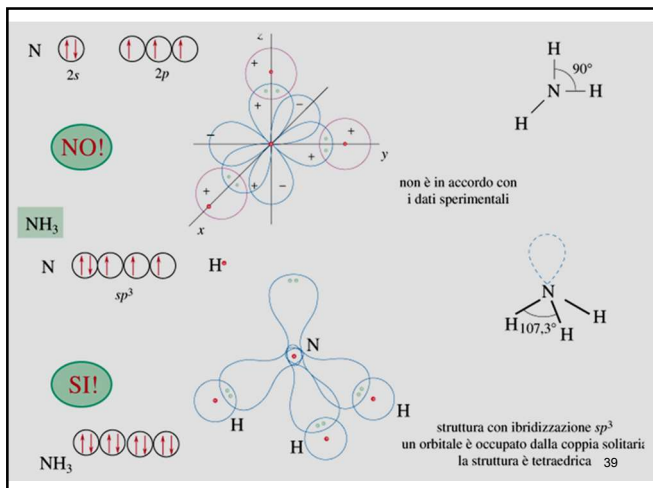
---

---

---

---

---




---

---

---

---

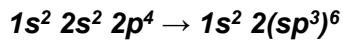
---

---

---

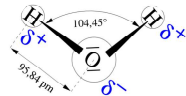
---

Ossigeno: configurazione elettronica



6 elettroni in 4 orbitali  $sp^3$ : 2 orbitali completi con due elettroni ciascuno e due orbitali contenenti un elettrone spaiato. Questo spiega i due legami che l'ossigeno forma nei suoi composti ed anche l'angolo di  $105^\circ$  tra i due legami, tipico di  $H_2O$

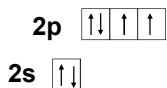
- i due orbitali completi non impegnati nei legami tendono a comprimere gli altri due e distorcono la regolare geometria del tetraedro.



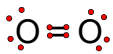
40

**Perché la molecola di ossigeno è paramagnetica ?  
Dove sono gli elettroni spaiati ?**

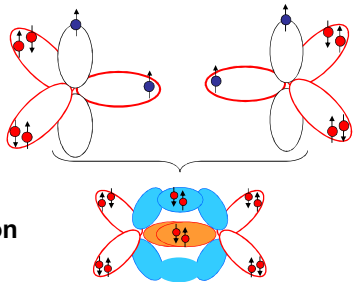
Config. Elettr.:  $1s^2, 2s^2, 2p^4$



Modello secondo  
la teoria dell'ibridazione ( $sp^2$ )



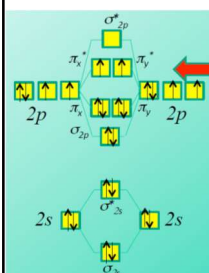
La presenza di  
elettroni spaiati non  
è prevista dalla  
formula di Lewis



41

La molecola di  $O_2$  è attratta da un campo magnetico: quindi è paramagnetica (ha uno o più elettroni spaiati). Se versiamo  $O_2$  liquido tra i poli di un magnete, ci rimane attaccato! Ogni molecola di  $O_2$  si comporta da piccolo magnete

<http://www.youtube.com/watch?v=yJs5ENTillo>



Bilancia di  
Gouy:  
Serve ad  
identificare  
il  
comportamen  
to  
paramagnetic  
o delle  
molecole



42

- L'ibridazione è un processo che richiede energia, in quanto gli orbitali  $p$  si trovano ad un livello energetico leggermente superiore a quello dei corrispondenti orbitali  $s$ , tuttavia questa energia è ampiamente compensata dalla maggiore stabilità dei legami che l'atomo ibridato è in grado di formare.

---

---

---

---

---

---

---